

## Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-CaO 精炼渣系对 55SiCrA 弹簧钢夹杂物形态控制的影响

王向红 周 俐 刘天泉 蒙玉勇

(安徽工业大学冶金与资源学院, 马鞍山 243002)

**摘 要** 在实验室采用 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 坩埚硅钼管式炉研究了(%) 38.5 ~ 45.8CaO-38.2 ~ 42.0SiO<sub>2</sub>-8 ~ 15Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-8MgO 精炼渣系的成分和碱度(1.0 ~ 1.2)对 55SiCrA 弹簧钢(%: 0.53C, 1.50Si, 0.70Mn, 0.69Cr, 0.008P, 0.003S, 0.005Als)中夹杂物形态的影响,并用 Factsage 热力学软件对夹杂物成分进行热力学计算和分析在三元相图中的分布。结果表明,夹杂物中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量随精炼渣中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量的增加而增加,当渣碱度为 1.2, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为 8% 时钢中夹杂物分布在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-MnO 相图低熔点区域,夹杂物中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量为 30% ~ 40%。热力学计算表明,渣碱度 1.0 ~ 1.2 时,对应的钢中 Als 为 0.008% 与试验结果吻合。因此用 1.0 ~ 1.2 低碱度和 ≤8% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 精炼渣可控制弹簧钢中的夹杂物形态。

**关键词** 55SiCrA 弹簧钢 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-CaO 精炼渣系 夹杂物成分和形态

## Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-CaO Refining Slag Series on Morphology Control of Inclusions in Spring Steel 55SiCrA

Wang Xianghong, Zhou Li, Liu Tianquan and Meng Yuyong

(School of Metallurgy and Resource, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243002)

**Abstract** The effect of ingredient and basicity (1.0 ~ 1.2) of (%) 38.5 ~ 45.8CaO-38.2 ~ 42.0SiO<sub>2</sub>-8 ~ 15Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-8MgO refining slag series on morphology of inclusions in spring steel 55SiCrA (%: 0.53C, 1.50Si, 0.70Mn, 0.69Cr, 0.008P, 0.003S, 0.005Als) has been studied by silicon-molybdenum tube furnace with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crucible in laboratory, and the thermodynamic calculation on ingredient of inclusions and the analysis on distribution of inclusions in ternary phase diagram are carried out by using thermodynamic software Factsage. Results show that with increasing Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content in refining slag the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content in inclusions increases, as the basicity of slag is 1.2 with 8% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, the inclusions in steel are distributed at low melting point area in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-MnO ternary phase diagram and the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content in inclusion is 30% ~ 40%. Thermodynamic calculation results show that as basicity of slag is 1.0 ~ 1.2 the corresponding Als in steel is 0.008% that meets the examination results. Therefore it is available to control the morphology of inclusions in spring steel by using low basicity 1.0 ~ 1.2 and ≤8% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> refining slag.

**Material Index** Spring Steel 55SiCrA, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-CaO Refining Slag Series, Ingredient and Morphology of Inclusion

随着我国制造业、重工业、交通运输业的飞速发展,对特殊钢的需求量不断增加,且对其产品质量要求越来越苛刻。弹簧钢在航空、汽车、铁路车辆等领域是一种重要的基础零件制造原材料。为了提高弹簧钢的设计应力,其抗疲劳与抗弹性衰退性能这两个影响因素是不容忽视的,并且这两个因素已成为国内外弹簧钢研究开发的主题<sup>[1]</sup>。如今对于降低弹簧钢中氧含量的工艺技术已达到较高水准,通常采用的是 Al 脱氧技术,但是铝脱氧后钢中氧化铝夹杂物很难彻底去除,因此开发采用 Si-Mn 无铝脱氧技术,从夹杂物源头控制钢中脆性夹杂物数量<sup>[2,4]</sup>。对于以往的研究,人们更多关心的是钢中夹杂物的数量、形状、大小及其分布,而对于夹杂物的成分不够重视。为了得到塑性较好的夹杂物,国内外学者

作了大量研究<sup>[5,6]</sup>,但实验结果却报道较少。

本实验采用高温管式炉使用低碱度低 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 精炼渣熔炼 55SiCrA 弹簧钢,随机选取若干个夹杂物对其形貌和化学成分进行观察和分析。并用 Factsage 热力学软件绘制出相关体系的三元相图,将夹杂物的化学成分标注于相应的三元相图中,根据夹杂物在相图中的成分分布及热力学计算,分析了精炼渣的碱度及渣中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量对 55SiCrA 弹簧钢夹杂物成分的影响,并得到较好效果。

### 1 实验原料

为了更好地研究精炼渣中氧化铝对弹簧钢中夹杂物的影响,本实验采用 Si-Mn 脱氧的 55SiCrA 弹簧钢,其化学成分为(%): 0.53C, 1.50Si, 0.70Mn,

0.008P, 0.003S, 0.69Cr, 0.005Als。

实验精炼渣采用纯化学试剂 CaO、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO 配制而成。表 1 是按预定组配制精炼渣的化学成分,共 5 组渣样,每组渣样按比例混合均匀后置于 1 600 °C 石墨坩埚中预熔。冷却后的渣样破碎成小块,备用。

表 1 实验精炼渣的组成和碱度

Table 1 Ingredient and basicity of test refining slags

渣号	渣样组成/%				碱度 R
	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	
B4	42.0	42.0	8	8	1.0
C1	41.0	41.0	10	8	1.0
N4	38.5	38.5	15	8	1.0
B8	45.8	38.2	8	8	1.2

## 2 实验方法及设备

钢-渣反应平衡实验在硅钼管式炉内进行,采用外套石墨的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 坩埚,坩埚尺寸为 Φ<sub>内</sub> = 50 mm × 78 mm,每组实验称取钢样约为 300 g,渣样为钢样的 15%。实验时将称好的钢样放入坩埚中,同时在炉管的底部通入高纯的氩气进行气氛保护。将装有钢样的坩埚放到高温炉内,当钢样全部融化后,高温炉显示温度在 1 600 °C 恒定后,将实验预熔称好的精炼渣投放到坩埚,待渣样全部熔化后,开始计时,在顶渣熔化后的 30 min 将坩埚提取放置空冷,而后将钢渣水冷分离。实验取得的终样将其进行切割成小块,部分进行化学成分检测,部分进行金相镶样,镶好后的钢样进行打磨抛光处理,采用 JSM-6480LV

型扫描电镜观察夹杂物形貌及成分测定。

## 3 实验结果与分析

### 3.1 精炼渣系对钢中夹杂物典型形貌与成分分布的影响

#### 3.1.1 B4 精炼渣系

统计采用 B4 精炼渣系的钢样中夹杂物,主要出现以下几类夹杂物: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnS、Mg-Al-Si-Ca-Mn-O、Al-Si-Ca-Mn-O-S 及 Al-Si-Ca-Mn-O,发现该钢样中的夹杂物成球形或椭球形,且复合型夹杂物尺寸偏大,最大的可达到 10 μm 以上。

因为在精炼过程中通过精炼渣与钢液反应生成的夹杂物主要是 CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系。仅含有少量的 MgO 和 MnO,根据统计 Mg-Al-Si-Ca-Mn-O、Al-Si-Ca-Mn-O-S 及 Al-Si-Ca-Mn-O 夹杂物的化学成分可知该钢夹杂物的 MnO 含量为 2.6% ~ 5.9%,只有个别夹杂物中的 MgO 含量为 6% ~ 7%。为了便于分析实验过程中产生的氧化物夹杂的成分区域,将复合夹杂物中的少量 MgO 和 MnO 折算成 CaO 的含量,然后将折算后的成分汇总于伪 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-CaO 三元相图,结果如图 1(a) 所示。可见,精炼渣为 B4 成分的钢样中氧化物夹杂主要落在钙长石与刚玉两相交处,其中熔点大部分在 1 600 ~ 1 800 °C,复合夹杂物中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 质量分数在 40% 左右。

#### 3.1.2 C1 精炼渣系

采用 C1 精炼渣的钢样中统计的夹杂物多为球形 Al-Si-Ca-Mn-O 复合型夹杂物,只有少量的棱角

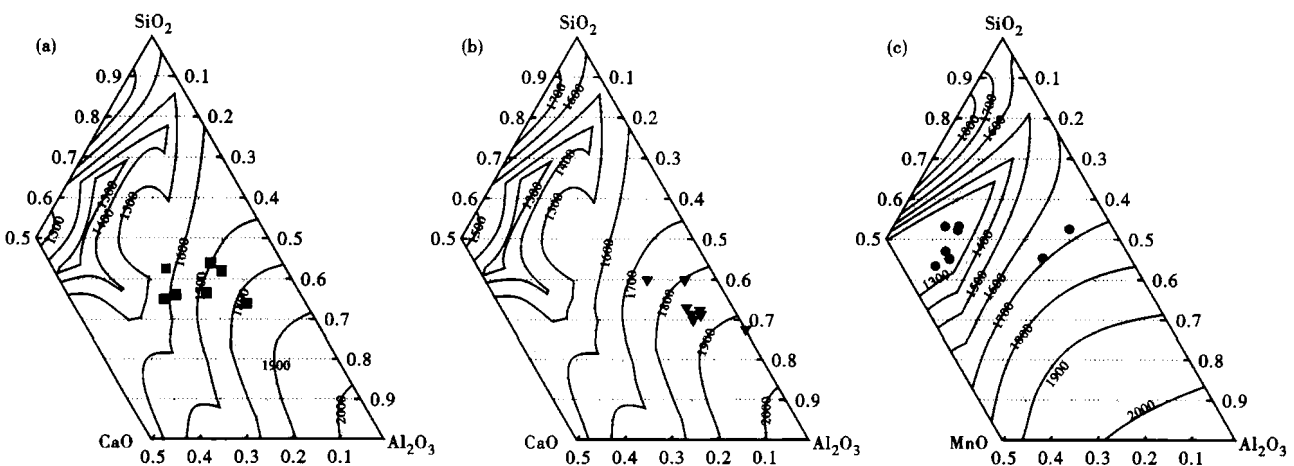


图 1 钢中夹杂物组成,用 42.0CaO-42.0SiO<sub>2</sub>-8Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-8MgO 精炼渣在伪 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-CaO 三元相图 (a),用 41.0CaO-41.0SiO<sub>2</sub>-10Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-8MgO 精炼渣在伪 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-CaO 三元相图 (b) 以及用 45.8CaO-38.2SiO<sub>2</sub>-8Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-8MgO 精炼渣在伪 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-MnO 三元相图 (c) 中的分布

Fig. 1 Distribution of ingredient of inclusions in steel refining with 42.0CaO-42.0SiO<sub>2</sub>-8Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-8MgO refining slag in pseudo-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-CaO ternary phase diagram (a); with 41.0CaO-41.0SiO<sub>2</sub>-10Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-8MgO refining slag in pseudo Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-CaO ternary phase diagram (b) and with 45.8CaO-38.2SiO<sub>2</sub>-8Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-8MgO refining slag in pseudo Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-MnO ternary phase diagram (c)

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 夹杂和球型 MnS。发现该钢样中夹杂物尺寸稍微小于采用 B4 精炼渣的钢样中的夹杂,其单独生长的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 夹杂减少。

利用 Factsage 热力学软件绘制伪 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-CaO 三元相图,将采用 C1 精炼渣的钢样中夹杂物汇总如图 1(b) 所示。从图 1(b) 中可以看出,C1 精炼渣的钢样中复合型夹杂物主要分布在刚玉相区,其熔点大部分为 1 800 ~ 1 900 ℃。其中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 质量

分数在 50% 左右。

### 3.1.3 N4 精炼渣系

采用 N4 精炼渣系的钢样中夹杂物多为较小的带棱角 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 夹杂,复合型夹杂物较少,且尺寸在 2 ~ 3 μm。典型夹杂物形貌如图 2(a,b) 所示。统计发现在复合型夹杂物中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 质量分数在 60% 左右,相比前者,其夹杂物中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量明显增加。

### 3.1.4 B8 精炼渣系

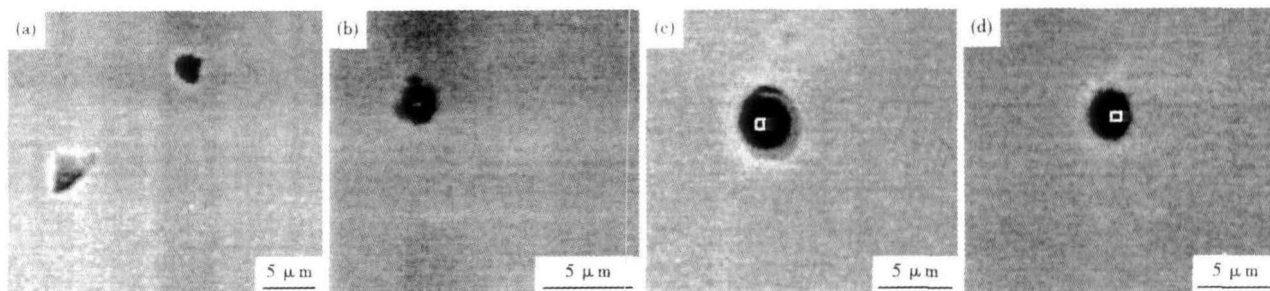


图 2 试验 55SiCrA 弹簧钢中夹杂物形貌和组成,用 38.5CaO-38.5SiO<sub>2</sub>-15Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-8MgO 精炼渣:(a) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和(b)复合夹杂 Al-Si-Ca-Mn-O;用 45.8CaO-38.2SiO<sub>2</sub>-8Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-8MgO 精炼渣:复合夹杂(c) Al-Si-Mn-S-O 和(d) Al-Si-Mn-O

Fig. 2 Morphology of inclusions in test spring steel 55SiCrA refining with 38.5CaO-38.5SiO<sub>2</sub>-15Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-8MgO slag: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a) and compound inclusion Al-Si-Ca-Mn-O (b); with 45.8CaO-38.2SiO<sub>2</sub>-8Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-8MgO refining slag: compound inclusion Al-Si-Mn-S-O (c) and Al-Si-Mn-O (d)

采用 B8 精炼渣系的钢样中统计到的夹杂物为 Al-Si-Mn-O 系与 Al-Si-Mn-S-O 系复合夹杂物,有少量单独生长的 MnS 夹杂存在。典型形貌见图 2(c, d),从图 2(c, d) 中可以看出此类夹杂物为球形,在 Al-Si-Mn-S-O 系夹杂物外围包裹着一层 MnS。夹杂物尺寸约在 3 μm。

计算复合型夹杂物的化学成分可知,该钢样中只有个别夹杂物含有 CaO,而 MnO 含量明显增加,(MnO) 为 11% ~ 15%。与此前的夹杂物 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-CaO 系转变为现在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-MnO 系复合夹杂。

利用 Factsage 热力学软件绘制伪 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-MnO 三元相图,将 B8 精炼渣的钢样中夹杂物汇总于图中,从相图 1(c) 中可以看出,钢样中的夹杂物基本落于锰铝榴石周边附近,熔点在 1 300 ℃,夹杂物中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为 30% ~ 40%。

### 3.2 精炼渣 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量和碱度对夹杂物中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量的影响

图 3(a) 为夹杂物中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

含量与渣中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量关系图,从图 3(a) 中可以看出,夹杂物中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量随着渣中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量增加而增加。在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-CaO 三元相图中低熔点区是钙斜长石、磷石英与假硅灰石交界处,在该区域内,渣中 (CaO)/(SiO<sub>2</sub>) 为 0.2 ~ 1.0, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量为 8% ~ 25%。在图 3(a) 中夹杂物处于塑性区时所对应的渣中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量在 8% 左右。

图 3(b) 是 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量为 8% 时,碱度 (CaO)/(SiO<sub>2</sub>) 与夹杂物中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量的关系图。可见,在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量为 8% 时,碱度 (CaO)/(SiO<sub>2</sub>) 为 1.2 的

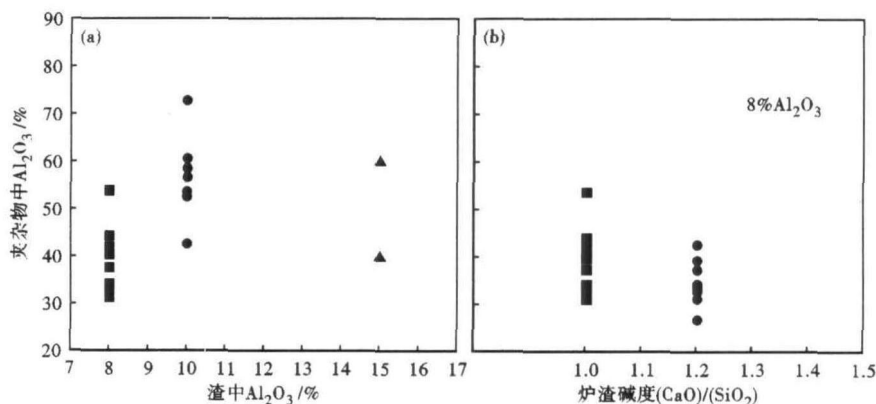


图 3 精炼渣 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量(a)和碱度(b)对夹杂物中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量的影响

Fig. 3 Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content in refining slag (a) and basicity (b) on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content in inclusions

夹杂物中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量集中在 30% ~ 40% , 碱度 ( $\text{CaO}$ )/( $\text{SiO}_2$ ) 为 1.0 的夹杂物中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量在 30% 以上。根据相图对比, 前者有更多的夹杂物位于低熔点区。在采用 Si-Mn 脱氧生产的弹簧钢中, 为生成更多低熔点夹杂建议低精炼渣碱度应控制在 1.0 ~ 1.2, 渣中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量低于 8%。目前帘线钢生产采用了低碱度低  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的精炼渣来控制钢中塑性夹杂物生成<sup>[7]</sup>。

### 3.3 精炼渣与钢液中铝含量热力学分析

根据文献[8]中 1 873 K 时元素之间相互作用系数与弹簧钢成分和表 1 所提供的实验数据, 计算出 1 873 K 时 Al、Si 的亨利系数  $f_{[\text{Al}]} = 1.01$ ,  $f_{[\text{Si}]} = 1.05$ 。在二次精炼过程中, 钢中的 Al 含量- $[\text{Al}]$  与渣中的  $\text{SiO}_2$  含量- $(\text{SiO}_2)$  按着(1)、(2)两式进行反应。从(3)中可以看出, 要计算出钢-渣平衡时钢中酸溶铝含量, 需要先得到平衡时渣中  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的活度。将平衡时渣中成分质量分数(渣中 MgO 含量与渣中 CaO 含量一并考虑)折算成摩尔质量分数, 其分布如图 4 所示。经图 4 与  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{CaO}$  系中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  等活度图和  $\text{SiO}_2$  等活度图对比<sup>[9]</sup>, 可得到  $a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0.001$ ,  $a_{\text{SiO}_2} = 0.0005$ 。将  $a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0.001$ ,  $a_{\text{SiO}_2} = 0.0005$ ,  $(\text{Si}) = 1.45\%$ ,  $f_{[\text{Al}]} = 1.01$ ,  $f_{[\text{Si}]} = 1.05$  代入(3)式, 求出在 1 873 K 时钢液与精炼渣反应平衡时钢中酸溶铝质量分数为 0.008 28%。本实验所测得的钢中酸溶铝质量分数范围为 0.005 6% ~ 0.009 7%, 已满足理论结果。

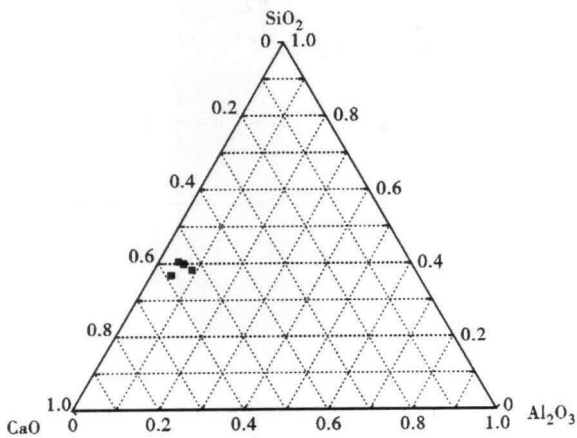
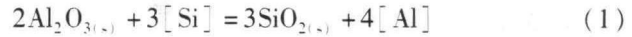


图 4 1 873 K 钢-渣反应平衡时精炼渣在三元相图中的分布  
Fig. 4 Distribution of refining slag in ternary phase diagram in steel-slag reaction equilibrium condition at 1 873 K



$$\Delta G^0 = 658\,200 - 107.1 T \quad (2)$$

$$K_{1873} = \frac{a_{\text{SiO}_2}^3 \cdot a_{[\text{Al}]}^4}{a_{\text{Al}_2\text{O}_3}^2 \cdot a_{[\text{Si}]}^3} = \frac{a_{\text{SiO}_2}^3 \cdot f_{[\text{Al}]}^4 \cdot [\text{Al}]^4}{a_{\text{Al}_2\text{O}_3}^2 \cdot f_{[\text{Si}]}^3 \cdot [\text{Si}]^3} = 1.73 \times 10^{-13} \quad (3)$$

## 4 结论

(1) 通过钢-渣反应平衡后, 在钢样中统计得到的非金属夹杂物形貌多为球形或椭球形的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{CaO}$  系和  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{MnO}$  系复合夹杂物。夹杂物中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量随着精炼渣中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量增加而增加。当精炼渣碱度为 1.2,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量为 8% 时, 钢中夹杂物分布在  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{MnO}$  相图中的低熔点区域, 夹杂物中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量 30% ~ 40%。

(2) 通过热力学计算, 为了形成塑性非金属夹杂物, 渣碱度为 1.0 ~ 1.2 时, 与之对应的钢中酸溶铝为 0.008 28%, 与实验结果相吻合。

(3) 对于 Si-Mn 脱氧的弹簧钢使用低碱度低  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量精炼渣控制夹杂物成分在理论与实践都是可行的。为了得到塑性区非金属夹杂物, 精炼渣碱度应控制在 1.0 ~ 1.2,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量应低于 8%。

## 参考文献

- [1] 申勇, 申斌, 吴静, 等. 弹簧钢的技术发展及生产工艺现状[J]. 金属制品, 2009, 35(3): 22-26.
- [2] 薛正良, 李正邦, 张家雯. 弹簧钢超低氧精炼技术[J]. 特殊钢, 1998, 19(3): 31-35.
- [3] 余国松, 杜建新. 弹簧钢 100 t DC EAF-LF-VD 流程无铝脱氧工艺实践[J]. 特殊钢, 2010, 31(3): 38-40.
- [4] 李阳, 姜周华, 袁伟霞, 等. 精炼渣对非铝脱氧钢中夹杂物影响的实验研究[J]. 中国冶金, 2006, 16(6): 28-33.
- [5] 王立峰, 王新华, 张炯明, 等. 控制高碳钢中  $\text{CaO}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  类夹杂物成分的实验研究[J]. 钢铁, 2004, 39(4): 22-25.
- [6] 陈斌, 姜敏, 包萨日娜, 等. C12A7 炉渣与合金钢液平衡时的 Al 行为[J]. 炼钢, 2008, 20(3): 25-29.
- [7] 赵烁, 曾建华, 古隆建. 精炼渣控制 82B 帘线钢中夹杂物形态的实验室研究[J]. 中国冶金, 2010, 20(6): 25-29.
- [8] 陈家祥. 炼钢常用图表数据手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1998.
- [9] 黄希祐. 钢铁冶金原理[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2002.

王向红(1987-), 女, 硕士研究生, 洁净钢研究。

收稿日期: 2012-12-14